

ALKENYLSUCCINIC ACID ANHYDRIDE COMPOSITION, MANUFACTURE AND TREATMENT FOR TIXILES AND PAPERS THEREWITH**Publication number:** JP59062580**Publication date:** 1984-04-10**Inventor:** UIRIAMU ARAN SUUIINII**Applicant:** CHEVRON RES**Classification:**

- international: *C07D307/60; C07C57/13; D06M13/02; D06M13/184; D06M13/203; D21H17/14; D21H17/16; D21H19/14; D21H19/24; D06M101/00; D06M101/02; D06M101/06; D06M101/08; C07D307/00; C07C57/00; D06M13/00; D21H17/00; D21H19/00; (IPC1-7): C07D307/60; D06M13/20; D21H1/40; D21H3/08*

- European: C07C57/13; D21H17/16

Application number: JP19830150447 19830819**Priority number(s):** US19820410108 19820820**Also published as:**

BE897568 (A)

Report a data error here

Abstract not available for JP59062580

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—62580

⑮ Int. Cl.³
C 07 D 307/60
D 06 M 13/20
D 21 H 1/40
3/08

識別記号

庁内整理番号
6640—4C
7107—4L
7921—4L
7921—4L

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月10日

発明の数 5
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ アルケニル無水コハク酸組成物およびその製造方法、ならびに同組成物による繊維物および紙の処理方法

ニイ

アメリカ合衆国カリフォルニア
州ラークスパー・コーテ・デル
・パヨ27

⑯ 特 願 昭58—150447

⑰ 出 願 人 シエブロン・リサーチ・コンパ
ニー

⑱ 出 願 昭58(1983)8月19日

優先権主張 ⑲ 1982年8月20日 ⑳ 米国(US)

アメリカ合衆国カリフォルニア
州サンフランシスコ・マーケッ
ト・ストリート525

㉑ 410108

㉒ 1982年8月20日 ㉓ 米国(US)

㉔ 410113

⑳ 代 理 人 弁理士 浅村 皓 外2名

㉕ 発 明 者 ウィリアム・アラン・スウィー

明 細 書

1. 発明の名称

アルケニル無水コハク酸組成物およびその製造方法、ならびに同組成物による繊維物および紙の処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 無水マレイン酸と $C_{13} \sim C_{18}$ の範囲内の直鎖 α -オレフィンとの反応生成物、および

(B) 無水マレイン酸と $C_{14} \sim C_{22}$ の範囲内の直鎖内部オレフィンまたは分枝鎖オレフィンとの反応生成物、

{ 但し、成分(B)は成分(A)より少なくとも10単位高い分子量を有する }

を含むことを特徴とするアルケニル無水コハク酸組成物。

(2) その組成物が、約5乃至約40%の成分(A)を含有する特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(3) その組成物が、約10乃至約35%の成分(A)を含有する特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

(4) 成分(A)用のそのオレフィン供給物の平均分子

量が、約182~238であり、そして成分(B)用のそのオレフィン供給物の平均分子量が約224~308である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(5) (A) 無水マレイン酸と $C_{13} \sim C_{18}$ の範囲内の直鎖 α -オレフィンとの反応生成物、および

(B) 無水マレイン酸と $C_{14} \sim C_{22}$ の範囲内の直鎖内部オレフィンまたは分枝鎖オレフィンとの反応生成物、

{ 但し、成分(B)は、成分(A)より少なくとも10単位高い分子量を有する }

を含むアルケニル無水コハク酸サイズ剤を、湿潤パルプを乾燥ウェブに最終的に転換する前に、その湿潤パルプ内に緊密に分散させる工程を含むことを特徴とする紙のサイジング方法。

(6) そのサイズ剤が、約5乃至約40%の成分(A)を含有する特許請求の範囲第5項に記載の方法。

(7) そのサイズ剤が、約10乃至約35%の成分(A)を含有する特許請求の範囲第6項に記載の方法。

(8) 成分(A)用のそのオレフィン供給物の平均分子

量が、約182～238であり、そして、成分(B)用のそのオレフィン供給物の平均分子量が、約224～308である特許請求の範囲第5項に記載の方法。

(9) そのサイズ剤が、水性エマルションの形状である特許請求の範囲第5項に記載の方法。

(10)(A) 無水マレイン酸と $C_{13} \sim C_{19}$ の範囲内の直鎖 α -オレフィンとの反応生成物、および

(B) 無水マレイン酸と $C_{14} \sim C_{22}$ の範囲内の直鎖内部オレフィンまたは分枝鎖オレフィンとの反応生成物、

{ 但し、成分(B)は成分(A)より少なくとも10単位高い分子量を有する }

を含むアルケニル無水コハク酸縮成物をセルロース繊維物に含浸させ、そして、その含浸させた繊維物を、そのセルロース繊維物が変色する温度より低い温度において熱硬化させることを特徴とするセルロース繊維物に撥水性を付与するためのセルロース繊維物の処理方法。

(11) その組成物が、約5乃至約40%の成分(A)を

(D) 工程(C)からの再組合せしたオレフィンを無水マレイン酸と反応させてアルケニル無水コハク酸生成物を生成させる、

ことを特徴とするアルケニル無水コハク酸の製造方法。

(12) 工程(B)におけるその α -オレフィン含量を、全オレフィン残液含量の10%未満に減少させる特許請求の範囲第14項に記載の方法。

(13) 工程(B)におけるそのオレフィン含量を、全オレフィン残液含量の5%未満に減少させる特許請求の範囲第15項に記載の方法。

(14) 工程(A)においてオーバーヘッドに取出したそのオレフィンの量が、その使用した全オレフィン量の約5～40%である特許請求の範囲第14項に記載の方法。

(15) 工程(A)において、オーバーヘッドに取出したそのオレフィンの量が、使用したその全オレフィンの約10～35%である特許請求の範囲第17項に記載の方法。

(16) 工程(A)において、オーバーヘッドに取出した

含有する特許請求の範囲第10項に記載の方法。

(17) その組成物が、約10乃至約35%の成分(A)を含有する特許請求の範囲第11項に記載の方法。

(18) 成分(A)用のそのオレフィン供給物の平均分子量が、約182～238であり、そして成分(B)用のそのオレフィン供給物の平均分子量が、約224～308である特許請求の範囲第10項に記載の方法。

(19) 無水マレイン酸と $C_{13} \sim C_{22}$ の範囲内の直鎖 α -オレフィンの混合物とからアルケニル無水コハク酸を製造する方法において、

(A) その α -オレフィンを蒸留ゾーンへ導入し、その最低沸点の α -オレフィンの少なくとも一部を気化させて、塔頂に取出し、

(B) その蒸留ゾーンからの残留する塔底液を異性化し、その α -オレフィン含量を全オレフィン塔底液含量の15%未満に減少させ、

(C) 工程(A)から回収した α -オレフィン塔頂部分と工程(B)の異性化したオレフィン塔底液部分とを再び組合せ、そして、

そのオレフィンの平均分子量が、約182～238であり、そして工程(B)におけるその残液オレフィンの平均分子量が、約224～308である特許請求の範囲第14項に記載の方法。

(20) 無水マレイン酸と $C_{13} \sim C_{22}$ の範囲内の直鎖 α -オレフィンの混合物からアルケニル無水コハク酸を製造する方法において、

(A) その α -オレフィンを蒸留ゾーンへ導入し、その最低沸点の α -オレフィンの少なくとも一部を気化させ、そして塔頂に取出し、

(B) その蒸留ゾーンからの残留する塔底液を異性化し、その α -オレフィン含量を、全オレフィン塔底液含量の15%未満に減少させ、

(C) 工程(A)から回収した異性化されてない α -オレフィン塔頂部分および工程(B)の異性化されたオレフィン塔底液部分を、独立に無水マレイン酸と反応させ、そして、

(D) 工程(C)の反応生成物を組合せて、アルケニル無水コハク酸生成物を生成させる、ことを特徴とするアルケニル無水コハク酸の製造

方法。

(2) 工程(B)におけるその α -オレフィン含量を、その全オレフィン残液含量の10%未満に減少させる特許請求の範囲第20項に記載の方法。

(2) 工程(B)におけるその α -オレフィン含量を、その全オレフィン残液含量の5%未満に減少させる特許請求の範囲第21項に記載の方法。

(2) 工程(A)においてオーバーヘッドに取出したそのオレフィンの量が、使用したその全オレフィンの約5~40%である特許請求の範囲第20項に記載の方法

(2) 工程(A)においてオーバーヘッドに取出したそのオレフィンの量が、使用した全オレフィンの約10~35%である特許請求の範囲第23項に記載の方法。

(2) 工程(A)においてオーバーヘッドに取出したそのオレフィンの平均分子量が、約182~238であり、そして工程(B)におけるその残液オレフィンの平均分子量が約224~308である特許請求の範囲第20項に記載の方法。

これらの従来技術のサイズ剤は、水性エマルジョンのような高濃度に分散された形状において最も良く適用できることもまた公知である。しかし、直鎖 α -オレフィンから製造されたアルケニル無水コハク酸は、周囲温度において固体であり、従つて、これらのエマルジョンを形成する場合には効果的ではない。この観点から、商業的のアルケニル無水コハク酸製紙用サイズ剤は、異性化した直鎖 α -オレフィン（すなわち、直鎖内部オレフィン）または分枝鎖オレフィンから製造されている。例えば、しばしば引用される米国特許第3,102,064号の「イソオクタデセニル無水コハク酸」を参照されたい。

さらに有効な、または好ましいアルケニル無水コハク酸のアルケニル基の分子量は、炭素原子13~22個の炭素数の範囲に相当するものであることが教示されている。幾つかの炭素数の混合物もまた記載されている。例えば、米国特許第4,040,900号（再発行特許29,960）中の C_{15} ~ C_{20} アルケニル無水コハク酸を参照された

3. 発明の詳細な説明

本発明の背景

本発明は、すぐれた紙のサイズ特性を有する改良された液体アルケニル無水コハク酸混合物およびその製造方法に関する。本発明は、また、紙および板紙製品のサイジングの改良方法に関する。さらに、本発明の特徴は、セルロース繊維物に撥水性を付与するための改良方法に関する。

長鎖長のアルケニル無水コハク酸は、製紙用の有効なサイズ剤として使用できることは当業界において公知である。例えば、米国特許第3,102,064号、同第3,821,069号、同第3,968,005号および同第4,040,900号（再発行特許29,960号）を参照されたい。これらのアルケニル無水コハク酸は、また繊維物の処理剤としても使用されている。米国特許第2,903,382号を参照されたい。これらサイズ剤のアルケニル基の有用な分子量範囲は、炭素原子8~35個の範囲内であることが種々の文献に記載されている。

い

本発明の概要

本発明は、

- (A) 無水マレイン酸と約182~238の平均分子量を有する C_{13} ~ C_{18} の範囲内の直鎖 α -オレフィンとの反応生成物、および、
- (B) 無水マレイン酸と約224~308の平均分子量を有する C_{14} ~ C_{22} の範囲内の直鎖内部オレフィンまたは分枝鎖オレフィンとの反応生成物（但し、成分(B)は成分(A)より少なくとも10単位以上高い分子量を有する）

から成るすぐれた紙のサイジング特性を有する二成分のアルケニル無水コハク酸組成物を提供する。

好ましくは、上記混合物は、約5~40%の成分(A)、そして、さらに好ましくは約10~35%の成分(A)を含有する。

本発明は、さらに、上記のアルケニル無水コハク酸組成物を湿った製紙パルプ中に分散させることによつて紙をサイズする方法にも関する。

本発明は、さらに、本発明の新奇のアルケニル

無水コハク酸組成物で繊維物を含浸することによつて、その繊維物に撥水性を付与するセルロース繊維物の処理方法に関する。

本発明は、また、

- (A) α -オレフィン蒸留ゾーンに導入し、その最低沸点の α -オレフィンの少なくとも一部を異性化させ、そしてオーバーヘッドに取出し、
- (B) その蒸留ゾーンからの残留残液 (bottoms) を異性化し、その α -オレフィン含量を、その全オレフィン残液含量の15%未満に減少させ、
- (C) 工程(A)から回収した α -オレフィンオーバーヘッド部分と工程(B)からの異性化したオレフィン残液部分とを再組合せし、そして、
- (D) 工程(C)からの再組合せしたオレフィンと無水マレイン酸とを反応させてアルケニル無水コハク酸生成物を生成させる。

前工程から成る無水マレイン酸と $C_{13} \sim C_{22}$ の範囲内の直鎖 α -オレフィンの混合物とから本発明のアルケニル無水コハク酸組成物を製造する好ましい方法を提供する。

酸を形成する前のオレフィンの処理が少なくてもよい。

本発明の詳細な説明

本発明の組成物は、説明したアルケニル無水コハク酸成分を単に組合せるか、あるいはまた、前駆体のオレフィンを組合せ、そして次いで所望のアルケニル無水コハク酸にするかのいずれかの方法によつて製造できる。例えば、ワックスの分餾、フィッシャー-トロプッシュ (Fischer-Tropsch) 合成またはエチレンのオリゴマー化 (ethylene oligomerization) から得られる広範囲の直鎖 α -オレフィン混合物を蒸留して軽質および重質部分を得ることができる。その重質部分は、次いで異性化してその二重結合を内部位置に移動させ、そして次いで本発明のアルケニル無水コハク酸組成物にする前にその軽質部分と再び組合せる。

本発明の組成物の成分(A)用のオレフィン供給物は、支配的に直鎖1-オレフィンであるべきである。商業的の $[\alpha$ -オレフィン]中に存在するような少量の分枝鎖または内部オレフィンが存在し

本発明の方法のその他の特徴は、工程(A)から回収した異性化されなかつた α -オレフィンオーバーヘッド部分および工程(B)の異性化されたオレフィンボトムス部分を各々独立して無水マレイン酸と反応させ、そして、その得られたアルケニル無水コハク酸生成物を、次いで組合せて、本発明のアルケニル無水コハク酸を生成させることである。

好ましくは、工程(B)の α -オレフィン含量を、その全オレフィンボトムス含量の10%未満、そしてさらに好ましくは、5%未満に減少させる。

その他の因子の中で、本発明は、本発明以前は有効でないと見做されてきたある種の直鎖 α -オレフィンから誘導されるアルケニル無水コハク酸が、その他のアルケニル無水コハク酸と特定の混合物に組合せることができずぐれた製紙用サイズ剤生成物が得られるという発明者の広くべき発見に基づいている。

本発明の付加的の利点は、液体アルケニル無水コハク酸製造の出発供給原料として直鎖 α -オレフィンを使用するとき、そのアルケニル無水コハ

でもよい。

成分(A)または(B)のいずれかのオレフィン供給物は、単一炭素数、近接炭素数の混合物から成るものでもよく、またはその範囲内の炭素数の任意の組合せでもよい。

成分(B)用のオレフィン供給物は、直鎖または分枝鎖でもよい。分枝鎖オレフィンは、 $C_3 \sim C_{11}$ の範囲の比較的低位のオレフィンのオリゴマー化によるような種々の源から得られる。直鎖の場合は、そのオレフィンは実質的に α -オレフィンを含んでいてはならない。これらの直鎖オレフィンは、脱水素 (dehydrogenation) および塩素化-脱塩素化 (Chlorination-dehydrochlorination) のような当業界において周知の方法によつて n -パラフィンから得ることができる。あるいはまた、その直鎖オレフィンを本発明の好ましい方法に基づいて、酸性または塩基性触媒を使用して α -オレフィンの異性化によつて製造することもできる。

本発明の方法において、成分(B)用のオレフィン供給物は、 $C_{14} \sim C_{22}$ の範囲内の直鎖 α -オレフ

インの異性化によつて得られる直鎖内部オレフィンである。この異性化は、酸性または塩基性の触媒を用いて行うことができる。この異性化は、残留する α -オレフィンが15%以下、好ましくは10%未満、そして、さらに好ましくは、5%未満の α -オレフィンを残す程度に十分行なわねばならない。これらのオレフィンは、前記のようなその他の源から得られる分枝鎖オレフィンまたは内部直鎖オレフィンを加えて増量することもできる。一般に、成分(II)用のオレフィン供給物は、実質的に直鎖 α -オレフィンを含有してはならない。

この新奇のサイズ剤は、従来技術のサイズ剤に引用されているすべての特徴および利点を発揮する。さらに、本発明の新奇なサイズ剤は、従来技術に引用されているサイズ剤でサイズした紙に比較してこのサイズ剤でサイズした紙に、酸性インキ、クエン酸、酪酸などのような酸性液体に対して特に良好な耐性を付与する。前記の性質に加えて、これらのサイズ剤は、みょうばん(alum)および紙に添加することができる任意の顔料、填料

およびその他の成分と組合せて使用することができる。本発明のサイズ剤は、付加的のサイジング効果をj得るためにその他のサイズ剤と併用することもできる。なお、さらに利点としては、このサイズ剤は紙の強度を損うことがなく、またある種の補助剤と併用すると実際に、完成紙の強度を増加させるであろう。完全なサイズ値を発現させるには緩和な乾燥またはキュアー(curing)条件だけが必要である。

紙の製造においてこれらのサイズ剤を実際に使用するには、熟練者の特定の要求に応じてさらに変更された多くの手法上の変法によつて行なわれる。しかし、これらの方法のすべてにおいて、紙の繊維の表面と緊密に接触できる微小滴の形状で繊維スラリー全体に、このサイズ剤を均一に分散させることが最も肝要なことを強調することが重要である。均一な分散は、このサイズ剤を、はげしく攪拌しながらパルプに添加するか、または前以て形成した完全に分散させたエマルジョンでパルプに添加することで得られる。化学的な分散剤

を、その繊維スラリーに添加してもよい。

本発明のサイズ剤を有効に利用するためのその他の重要な因子には、カチオン性の物質との併用または、これとは別に、一種類またはそれ以上のカチオンまたはその他のプラスに荷電する成分を生成するような方式でイオン化または解離することができる物質と併用する利用法が含まれる。

本明細書において後記するようなこれらカチオン性薬剤は、サイズ剤を繊維に保留させるのに役立つのみならず、これらサイズ剤をパルプ繊維への密接な接近を促進する手段として有用であることが発見されている。サイジング工程において、カチオン性薬剤として使用できる物質の中で、みょうばん、塩化アルミニウム、長鎖脂肪族アミン、アルミン酸ナトリウム、置換ポリアクリルアミド、硫酸第二クロム、動物グルー、カチオン性熱硬化性樹脂およびポリアミドポリマーを挙げることができる。カチオン性薬剤として使用するのに特に興味のあるものは、第一、第二、第三または第四アミンデンプン誘導体およびその他のカチオン

性鹽素置換デンプン誘導体、おなじくカチオン性スルホニウムおよびホスホニウムデンプン誘導体を含む各種のカチオン性デンプン誘導体である。かような誘導体は、トウモロコシ、タピオカ、馬鈴薯、モチトウモロコシ、小麦および米を含むあらゆる種類のデンプンから製造できる。さらにこれらは元のデンプン形状でもよく、またはこれらが予備糊化されたもの(pregelatinized)、冷水可溶生成物でもよい。

前記の任意のカチオン性薬剤を、原質(stock)すなわちパルプスラリーに、サイズ剤の添加前、一緒に、および後のいずれかで添加できる。しかし、最大限によく分布させるためには、そのカチオン性薬剤を、サイズ剤に引続いて、または、これと直接組合せて添加するのが好ましい。カチオン性薬剤またはサイズ剤の原質への実際の添加は、湿パルプを乾燥ウェブ(dry web)またはシートに最終的に仕上げる前の製紙工程の任意の箇所において行うことができる。従つて、例えば、パルプがヘッドボックス、ピーター、ハイドロパルパー

またはストックチエストにある間に、これらのサイズ剤を添加できる。

良好なサイズを得るためには、そのサイズ剤でできる限りの小さい粒子寸法にして、その繊維全般に均一に分散させることが望ましい。これを達成するための一つの方法は、そのサイズ剤を原質に添加する前に、高速アジテーター、機械的ホモジナイザーのような機械的手段または適当な乳化剤のいずれかを使用して乳化させることである。できうれば、カチオン性薬剤を乳化剤として使用することが極めて望ましいことであり、カチオン性デンプン誘導体を使用するときこの方法は特に成功する。サイズ剤の乳化剤として使用してもよい適用可能な非・カチオン性乳化剤の中には、普通のデンプン、非・カチオン性デンプン誘導体、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ゼラチンおよびポリビニルアルコールのようなハイドロコロイド(hydro colloids)ならびに種々の界面活性剤を挙げることができる。かような界面活性剤の例には、ポリオキシエチレ

ンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビトールオレエート・ラウレートが含まれる。かような非カチオン性乳化剤を使用するときは、乳化されたサイズ剤をパルプスラリーに添加後にカチオン性薬剤をパルプスラリーに別々に添加するのが時々望ましい。乳化剤を使用してこれらのエマルションを製造する場合は、通常乳化剤を先づ水中に分散させ、次いで、はげしく攪拌しながらサイズ剤を導入する。あるいはまた、米国特許第4,040,900号に記載されている乳化法を用いてもよい。

本発明の新奇のサイズ剤を用いて製造した紙の耐水性は、得られたウェブ、シートまたは成型生成物を硬化させることによつて一層向上する。この硬化工程には、その紙を80~150℃の温度において1~60分の間加熱する方法が含まれる。しかし、ポストキュアリング(post curing)は、本発明の方法を成功させるために本質的なものでないことに留意すべきである。もちろん、本発明のサイズ剤は、セルロース繊維、セルロース繊維

と非セルロース繊維の組合せの両者のあらゆる種類のものから製造された紙のサイジングに成功裡に使用できる。使用しうるセルロース繊維には、晒、未晒サルファート(クラフト)、晒、未晒サルファイト、晒、未晒ソーダ、中性サルファイト、セミケミカルケミグラウド・ウッド、碎木の各繊維およびこれらの繊維の任意の組合せが含まれる。これらの名称は、紙パルプ産業において使用されている各種の方法によつて製造されている木材パルプ繊維を示すのに用いる。さらに、ビスコースレーヨンの合成繊維または再生セルロース系のものも使用できる。

あらゆる種類の顔料および填料が、本発明の新奇なサイズ剤でサイズする紙に使用することができる。かような物質には、クレー、タルク、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸カルシウムおよび珪藻土が含まれる。みょうばん、同じくその他のサイズ剤を含めて、その他の添加剤もこれらのサイズ剤と共に使用することができる。

使用割合に関しては、このサイズ剤は、完成シ

ートまたはウェブ中のパルプの乾燥重量の約0.05~約3.0%の範囲の量で使用される。3%を超える量を使用してもよいが、サイズ特性の増加による利益の割には、通常は経済的に引合わない。前記の範囲内であると、使用されるべきサイズの正確な量は、使用するパルプの種類、特定の操業条件、およびその紙が予定されている特定の最終用途によつて大部分が決定されるであろう。例えば、良好な耐水性またはインキ保持性(ink holdout)を必要とするであろう紙では、そうでない紙よりも高濃度のサイズ剤を使用する必要がある。これらのサイズ剤と併用できるカチオン性薬剤の量に関しても同様な因子が通用できる。熟練者は、彼の特定の作業条件に適用できるこれらの物質の任意の濃度を見出して使用するであろう。しかし、普通の状況下では、サイズ剤1部当りカチオン性薬剤が0.5~2.0重量部が通常は適切な範囲であろう。そのカチオン性薬剤が、その紙中の乾燥パルプ重量の少なくとも0.025%の量で存在することに気付くであろう。

本発明のアルケニル無水コハク酸生成物は、セロース繊維物に撥水性を付与するのにも使用することができる。前述した撥水性組成物を、紙のサイジングに使用したと同じ水性エマルジョンで布に適用することができる。このエマルジョンは、繊維物上に噴霧してもよく、またはこの誘導体をその繊維物全般に均一に分布させるように、その繊維物をそのエマルジョンに含浸させてもよい。含浸した繊維物は、次いでその溶液から取出し、そして空気乾燥する。空気乾燥後に、その布を、次いでその布中の含浸薬剤を硬化させるために好ましくは100℃を超える温度で加熱する。約125℃の温度において15～20分間加熱するのが好都合であることが判明している。これより低温度であるとの硬化処理を効果的に行なうにはこれより長い時間を必要とする。商業的に実施するためには、この硬化時間をできるだけ短くすべきであり、一般的に1時間未満である。比較的高温度においては、この加熱硬化は比較的短時間で達成できる。この加熱硬化処理を行うための

成っていた。この混合物を、酸性触媒を用いてその α -オレフィン含量が7%に減少するまで異性化した。その二重結合は、2-位置およびさらに内部位位まで移動した。

前記の直鎖内部オレフィン混合物(329g、1.35モル)を、オートクレーブ中において無水マレイン酸(98g、1.0モル)と共に230℃において3 $\frac{1}{2}$ 時間加熱した。95%以上の無水マレイン酸がそのオレフィンと反応しアルケニル無水コハク酸生成物になった。その粗生成物を25mm Hgにおいて260℃まで熱し、40分間に亘つて窒素を放出しながら未反応の無水マレイン酸およびオレフィンを除去した。

残留したアルケニル無水コハク酸は、約5℃の流動点を有する麦稈色の液体で、流体ではあるがこの温度で1晩放置すると若干の固体を形成した。

この生成物は、普通の商業的の直鎖アルケニル無水コハク酸と非常によく似ていた。これは、米国特許第4,040,900号(再発行特許29,960)に記載のもののように各種の試験において良好な結

上限温度は、繊維物が褐色または変色し始める温度で限定する。本発明の組成物を使用する場合、繊維物の約0.7～2.5重量%のアルケニル無水コハク酸で含浸するのが好ましい。

次の実施例は、本発明の原理に基づいて本発明を説明するために提供するものであつて、添付した特許請求の範囲に示した以外の如何なる方法においても本発明を限定するものと解釈すべきではない。

実施例

実施例 1

本実施例は、サイジングに使用するのに好適な標準の直鎖アルケニル無水コハク酸の製法を説明する。

供給オレフィンには、石油ワックスの分解から得られたもので、本来は、約8.8%の直鎖 α -オレフィンを含有したものである。これは約18%の C_{15} 、19%の C_{16} 、18%の C_{17} 、18%の C_{18} 、15%の C_{19} および12%の C_{20} を含有する C_{15} ～ C_{20} の同族体(homologs)の混合物から

のサイズ結果を与えた。

実施例 2

実施例1に記載のようにアルケニル無水コハク酸を製造した。但し、供給オレフィンの炭素数範囲は、25%の C_{15} 、30%の C_{16} 、29%の C_{17} および15%の C_{18} から成るものであつた。異性化後の残留 α -オレフィン含量は7%であつた。誘導されたアルケニル無水コハク酸は、透明な液体で5℃で1晩放置しても固体を生成しなかつた。

実施例 3

実施例1に記載のようにして同様な直鎖 α -オレフィンからアルケニル無水コハク酸を製造した。但し、そのオレフィン異性化工程を省略した。このアルケニル無水コハク酸生成物は、固体であり、通常的水性エマルジョン法によつてはサイズには全く不適であつた。

実施例 4

実施例1において使用した α -オレフィン供給物を蒸留して平均分子量212、そして88%の

C₁₅ および9%のC₁₆ から成る比較的低沸点の留分を得た。実施例1の工程を用いてアルケニル無水コハク酸を製造した、但し、異性化工程は省略した。このアルケニル無水コハク酸は固体であり、サイジング用としては不適であつた。

実施例5

実施例4のアルケニル無水コハク酸を成分Aとし、C₁₆~18アルケニル無水コハク酸を成分Bとして使用して本発明の組成物の例を製造した。そのC₁₆~18α-オレフィン部分は、実施例4のC₁₆留分を蒸留除去した残液中のものであつた。このC₁₆~18部分は、約34%のC₁₆、34%のC₁₇および27%のC₁₈を含み、平均分子量が237のものであつた。このC₁₆~18部分を異性化してα-オレフィン含量を7%に減少させ、そして実施例1のようにアルケニル無水コハク酸を製造した。最終的のアルケニル無水コハク酸混合物は、22.5%の成分Aおよび77.5%の成分Bを含有した。この組成物は、室温において透明な液体であつた。これは5℃で一晩放置しても流体のまま

であつたが、若干の固体を形成した。

実施例6

実施例5に記載のようにして本発明の組成物の他の例を製造した、但し、成分Bのアルケニル無水コハク酸を製造するのに用いたC₁₆~18オレフィンを無水マレイン酸と反応させる前に、さらに完全に異性化した。この場合には残留するα-オレフィンは7%ではなく、異性化後に残留したα-オレフィンは僅かに2%であつた。

このC₁₆~18オレフィンを無水マレイン酸と反応させ、そして得られたアルケニル無水コハク酸を実施例4のアルケニル無水コハク酸と実施例5のように22.5/77.5の比で混合した。この組成物は室温において液体であり、そして5℃において一晩放置しても何等の固体も生成しなかつた。

実施例7

米国特許第4,040,900号(再発行特許29,960)に記載の方法を用いて紙のサイズ実験およびサイズ有効度評価を行つた。試験した各アルケニル無水コハク酸に対し8個の結果を得た。

アルケニル無水コハク酸を二水準、すなわち乾燥繊維重量に基づいて0.2%および0.4%で紙に添加した。各々の場合、カチオンデンプンをそのアルケニル無水コハク酸水準の二倍使用した。両アルケニル無水コハク酸水準において、みょうばんを0.5%添加して試験を行つた。サイズした紙についてハーキュレスサイズ試験(Hercules size test)(終点、80%反射率において)および米国特許第4,040,900号に記載の過マンガン酸カリ試験の両者を用いて評価した。

各アルケニル無水コハク酸について、各終点までの時間を平均してその結果を第1表に示す。

第1表

| アルケニル無水コハク酸 | | 終点までの時間(秒) |
|-------------|-------|------------|
| 実施例番号 | 炭素範囲 | (8試験の平均値) |
| 1 | 15~20 | 104 |
| 2 | 15~18 | 110 |
| 5 | 15~18 | 121 |
| 6 | 15~18 | 165 |

第1表の結果は、本発明のアルケニル無水コハク酸、すなわち実施例5および6は、実施例1および2の公知のアルケニル無水コハク酸組成物に比較してすぐれたサイズ効果を示すことを証明している。

実施例8

実施例4からのアルケニル無水コハク酸20%とプロピレンのオリゴマー化によつて製造したC₁₅~C₂₀の分枝オレフィン混合物から誘導されたアルケニル無水コハク酸80%とを混合して実施例5および6に記載と同様の組成物を製造した。この組成物は、室温において液体であり、そして5℃において一晩放置しても何等の固体も生成しなかつた。

代理人 浅 村 皓